

PAT-NO: JP357140838A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 57140838 A
TITLE: REMOVING METHOD FOR MANGANESE FROM ACIDIC
SOLUTION CONTAINING NICKEL AND COBALT
PUBN-DATE: August 31, 1982

INVENTOR-INFORMATION:

NAME
ITASAKO, SEINI
FUKUI, IWAO
MATSUKI, YOSHIO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SUMITOMO METAL MINING CO LTD	N/A

APPL-NO: JP56018269

APPL-DATE: February 10, 1981

INT-CL (IPC): C22B023/04, C25C001/08

US-CL-CURRENT: 423/50, 423/140

ABSTRACT:

PURPOSE: To precipitate and separate Mn as $\text{MnO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ from a soln. contg. Ni and Co as principal components and Mn as an impurity by keeping the soln. at a specified temp., adjusting it to a specified pH with sulfuric acid, and adding an oxidizing agent contg. $\text{Ni}(\text{OH})_3$ or $\text{Co}(\text{OH})_3$ so as to provide a specified oxidation-reduction potential.

CONSTITUTION: A soln. contg. Ni and Co as principal components and Mn as an impurity is kept at $40 \sim 80^\circ\text{C}$ and adjusted to $0.8 \sim 1.8\text{pH}$ with sulfuric

acid. An oxidizing agent contg. $\text{Ni}(\text{OH})_3$ and/or $\text{Co}(\text{OH})_3$ as a principal component is then added to the soln. so as to regulate the oxidation-reduction potential to $800 \pm 1,100\text{mV}$, whereby the Mn is precipitated as MnO_2 , and it can be separated and removed.

COPYRIGHT: (C)1982,JPO&Japio

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—140838

⑤ Int. Cl.³

C 22 B 23/04

C 25 C 1/08

識別記号

庁内整理番号

7821—4K

7511—4K

④ 公開 昭和57年(1982)8月31日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ ニッケルおよびコバルトを含有する酸性溶液
からマンガンを除去する方法

⑮ 特 願 昭56—18269

⑯ 出 願 昭56(1981)2月10日

⑰ 発 明 者 板迫征二

新居浜市王子町3番617号

⑱ 発 明 者 福井巖

⑲ 発 明 者 松木宜雄

新居浜市西蓮寺町2丁目8番8号

⑳ 出 願 人 住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

㉑ 代 理 人 弁理士 中村勝成

明 細 書

1. 発明の名称 ニッケルおよびコバルトを含有する酸性溶液からマンガンを除去する方法

2. 特許請求の範囲

(1) ニッケルおよびコバルトを主成分とし、かつマンガンを不純物として含有する硫酸酸性溶液からマンガンを二酸化マンガンとして沈殿分離する方法において、該溶液の液温を40～80℃に保ち、かつ該溶液のpHを硫酸により0.8～1.8に調節しながら、該溶液に、その酸化還元電位が800～1100mVになるように、主成分として水酸化第2ニッケル、水酸化第2コバルトの一方または両方を含有する酸化剤を添加することを特徴とするニッケルおよびコバルトを含有する酸性溶液からマンガンを除去する方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、マンガンを不純物として含有するニッケルおよびコバルトの酸性溶液からマンガン

を除去する方法に関する。

マンガンを不純物として含有するニッケルおよびコバルトの酸性溶液は、例えば、ニッケルの湿式精錬の過程において、硫化ニッケル、硫化コバルト混合物をスラリーにしてオートクレーブに装入し、空気を吹込み加圧酸化抽出して得ることができる。

従来、このようなマンガンを不純物として含有するニッケルおよびコバルトの硫酸酸性溶液からマンガン除去する方法として、該溶液に酸化剤として塩素ガスを吹込み、かつ該溶液のpHを適当な中和剤、例えば炭酸ニッケルで調節することにより、マンガンを二酸化マンガンとして沈殿分離する方法が行われていた。

しかしながら、この方法においては、有毒な塩素ガスを取扱うので、作業環境の保全、作業周辺材料の腐食、作業の繁雑さなどの問題点のほかに、塩素ガスや中和剤といった高価な薬剤の使用によるコストアップという経済的な問題点があった。

本発明者等は、上記の問題点を解消すべく、鋭

意研究した所、次の点に着目し本発明に到達した。すなわち、従来脱マンガン処理に供していたニッケルおよびコバルトの硫酸酸性溶液には、例えば前記した硫化ニッケル、硫化コバルト混合物を加圧酸化抽出して得られたもの(1)と、金属ニッケルまたはニッケルマットの電解精製工程で生成する不純物を含有する電解廃液(陽極液)からコバルトを除去するために、電解廃液を塩素ガスによる酸化および炭酸ニッケルによる中和処理してコバルトの大部分を沈殿させ、ニッケルが一部共沈して随伴して得られる主成分が水酸化第2ニッケルおよび水酸化第2コバルトの形態の含ニッケル、コバルト酸物を取り、これからニッケルおよびコバルトを回収するために更に該酸物を、スラリーにして硫酸および亜硫酸ソーダの添加により還元溶解して得られたもの(2)とがあり、これを一緒にして脱マンガン処理に供していた。つまり後者の溶液(2)は酸化、還元工程を経て再び次工程で類似の酸化の工程を行なおうという効率の悪い処理を受ける。従つて、上記(1)の溶液を得るための最

(3)

いて分離除去が可能な、例えば鉄のような元素であれば、余り多くない適当な範囲内に含有していても差し支えない。このような条件を満足する酸化剤は種々存在するが、最も好ましいのは、前記した不純物を含有する電解廃液(陽極液)に塩素ガスによる酸化および炭酸ニッケルによる中和の処理を施して得られる、主成分が水酸化第2ニッケルおよび水酸化第2コバルトの形で沈殿した含ニッケル、コバルト酸物である。何となれば、該酸物は、上記の酸化剤としての条件を満足しており、特にマンガンをほとんど含有していないことその他に、該酸物はニッケルおよびコバルトが高品位であるので、これらの溶解回収処理が必ず必要であるが、この処理を脱マンガン処理と同時にしない得るからである。なお、上記処理で得られる含ニッケル、コバルト酸物の品位はNi:20~40、Co:5~20、Fe:5~15、Mn:0.1各重量%以下である。

硫酸酸性溶液中のマンガンが酸化剤である水酸化第2ニッケルおよび水酸化第2コバルトによつ

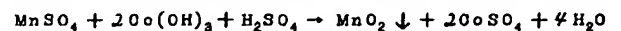
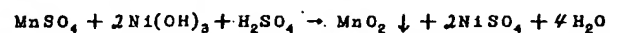
初の酸化工程で得られる含ニッケル、コバルト酸物を、上記(1)の溶液に添加することにより、より効率的に脱マンガンが行なわれるべきであることに着目した。

すなわち、本発明は、ニッケルおよびコバルトを主成分とし、かつマンガンを含む不純物として含有する硫酸酸性溶液から、マンガンを二酸化マンガンの沈殿分離する際、該溶液の液温を40~80℃に保ち、かつ該溶液のpHを硫酸により0.8~1.8に調節しながら、該溶液に、その酸化還元電位が800~1100mVになるように、主成分として水酸化第2ニッケル、水酸化第2コバルトの一方または両方を含有する酸化剤を添加するように構成したものである。

本発明を適用するニッケルおよびコバルトの硫酸酸性溶液は、その主成分が硫酸ニッケルおよび硫酸コバルトであるから、添加する酸化剤として上記ニッケル、コバルト以外の金属元素を含有するものは、該溶液を汚染するので好ましくはないけれども、該溶液の脱マンガン処理後の工程にお

(4)

て二酸化マンガンの沈殿分離される反応は、夫々次の通りである。



上記反応を実操業レベルで進行させるには、処理溶液を液温:40~80℃、pH:0.8~1.8、酸化還元電位:800~1100mVの範囲内に維持するように管理することが必要である。この条件のうち一つでも液温40℃以下、pH1.8以上、酸化還元電位800mV以下となると反応に時間を要し、液温80℃以上では熱損失が増大する他、反応槽、配管、ポンプ等の装置材質の耐熱性、耐食性に対する対策が必要となる。またpH0.8以下では反応が充分に進行せず、脱マンガンの目的の達成が不充分となる他、該脱マンガン処理後、例えば脱鉄処理においてアルカリによりpH調節する場合、このアルカリの使用量が増加することにもなり得策でない。更に、酸化還元電位1100mV以上では、添加する酸化剤が多きに過ぎ、未反応のニッケルやコバルトが沈殿したマンガン酸

反応終液の濃度および脱マンガン殿物の品位を示す。

第 1 表

		実 施 例			比 較 例	
		1	2	3	1	2
酸性液流量 (ℓ/分)		200	100	200	100	200
酸性液濃度 (g/ℓ)	Ni	40	38	40	38	40
	Co	20	22	20	22	20
	Mn	2.0	1.0	2.0	1.0	2.0
	Fe	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
	Cu	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	Zn	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
反 応 条 件	含ニッケル、コバルト 殿物添加量 (g/分)	3.0	1.0	2.5	0.6	6.0
	P H	1.4	0.8	1.8	0.8	2.0
	酸化還元電位 (mV)	1000	900	980	700	1200
	温度 (℃)	52	50	52	50	51
	反応時間 (hr)	1.3	3.3	1.3	3.3	1.3

物中に増加してきて、該ニッケルやコバルトの回収の為に該殿物の処理が必要となるので、上記範囲以外ではいずれも経済的に好ましくない。以上の条件で反応を進行させれば、比較的小型の装置で連続的に1〜4時間で液中のマンガン濃度を0.01g/ℓ以下にすることができる。

以下実施例について比較例と共に説明する。

マンガンを不純物として含有するニッケルおよびコバルトの硫酸酸性溶液からマンガンを除去する為に、該溶液とNi、Co、Feを夫々38、10、9各重量%含有する含ニッケル、コバルト殿物を約150g/ℓのスラリーとした酸化剤と、PH調節用としての濃硫酸とを連続的に、攪拌機を備えた反応槽に供給し、オーバーフローした液は別の反応槽に受け入れ、前と同様に濃硫酸によるPH調節を行なつて脱マンガン反応を終了させる。反応終液はやはりこの反応槽からオーバーフローによつて回収する。

第1表に各例の供試酸性液の組成および反応条件を、また第2表に第1表中の各例に対応する反

(7)

第 2 表

		実 施 例			比 較 例	
		1	2	3	1	2
反応終液 濃度 (g/ℓ)	Ni	40	38	39	38	45
	Co	18	21	18	20	20
	Mn	<0.001	0.008	0.010	0.5	<0.001
	Fe	3.6	2.6	3.6	2.6	3.7
	Cu	2.2	2.3	2.2	2.3	2.2
	Zn	0.18	0.19	0.18	0.19	0.18
脱Mn殿物 品位 (%)	Ni	0.2	0.5	0.7	2.0	1.0
	Co	0.1	0.2	0.3	5.0	0.5
	Mn	59	58	58	30	33

第1表および第2表から明らかなように、好ましい反応条件で得られた実施例1、2および3の反応終液のマンガン濃度はいずれも0.01g/ℓ以下であり、充分脱マンガンされている。しかしながら、比較例1では含ニッケル、コバルト殿物の添加量が少ない為、充分酸化還元電位が上昇せず、

(8)

従つて終液のマンガン濃度は高い。また比較例2では逆に含ニッケル、コバルト殿物の添加量が多すぎる為、終液は充分脱マンガンされているが、未反応の含ニッケル、コバルト殿物が脱マンガン殿物に混入していることが判る。

以上の例は、ニッケルおよびコバルトを含有する硫酸酸性溶液に、ニッケルおよびコバルトを含有する酸化剤を適用する場合について説明したが、ニッケルとコバルトのいずれかのみを含有する酸化剤にも同様の条件で反応させることができる。またニッケルおよびコバルトを含有する塩酸酸性溶液についても類似の条件で適用できる。

以上から明らかなように本発明は塩素ガスのような有毒で取扱い困難な酸化剤や多量の中和剤を必要としないものであり、特に上記酸化剤として前工程で産出した含ニッケル、コバルト殿物を使用すれば上記の他に更に前述したように該酸化剤を還元する工程が不要となり、該脱マンガン反応に使用される硫酸についても安価な上にPH調整程度でよく、極めて経済的価値の高いものである。

(9)

(10)

手続補正書(自発)

昭和57年4月5日

特許庁長官 島田 春樹 殿

1. 事件の表示

昭和56年特許願第018269号

2. 発明の名称 ニッケルおよびコバルトを含有する酸性
溶液からマンガンを除去する方法

3. 補正をする者

事件との関係 出 願 人

フリガナ 住所 ミナト シンシ
東京都港区新橋5丁目11番3号
フリガナ 氏名(名称) スイトモヤンゾクコウザン
住友金属鉱山株式会社

4. 代理人

住所 東京都新宿区新宿1丁目12-15
(新宿東洋ビル) 電話356-0775
氏名 (6177) 弁理士 中 村 勝 成

5. 補正命令の日付

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象 明細書の特許請求の範囲及び
発明の詳細な説明の欄。

8. 補正の内容

特許請求の範囲

- (1) ニッケルおよびコバルトを主成分とし、且つマンガンを不純物として含有する硫酸酸性溶液からマンガンを二酸化マンガンとして沈殿分離する方法において、該溶液の液温を40～80℃に保ち、且つ該溶液のPHを硫酸により0.8～1.8に調節しながら、該溶液に、その酸化還元電位が800～1100 mV (vs. S. O. E.) になるように、主成分として水酸化第2ニッケル、水酸化第2コバルトの一方または両方を含有する酸化剤を添加することを特徴とするニッケルおよびコバルトを含有する酸性溶液からマンガンを除去する方法。

- (1) 特許請求の範囲を別紙の通りに訂正する。

- (2) 明細書4頁11行目の

「800～1100 mV」を「800～1100 mV (vs. S. O. E.)」と訂正する。

- (3) 同 6頁7行目の

「800～1100 mV」を「800～1100 mV (vs. S. O. E.、以下mVと記載するのはこれを意味する。)」と訂正する。